

Ni超微粒子触媒へのZn添加効果と触媒活性

著者	高橋 英志, 村松 純司, 早稻田 嘉夫
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	55
号	1/2
ページ	37-45
発行年	2000-03-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/34269

Ni 超微粒子触媒への Zn 添加効果と触媒活性

高橋 英志*, 村松 淳司*, 早稲田 嘉夫*

The Promotion Effect of Zn Added to Ni Ultrafine Particulate Catalysts and Their Catalytic Activity

By Hideyuki TAKAHASHI, Atsushi MURAMATSU and Yoshio WASEDA

The catalytic activity of the metallic ultrafine particles is known to change by its oxidation state. In this paper, an attempt has been made to discuss the control of the oxidation state of Ni by synthesizing the ultrafine alloy particles through the Liquid-Phase reduction method. The possibility of Ni-based particulates as a catalyst for octene hydrogenation was also studied.

(Received October 15, 1999)

Keywords: *ultrafine bimetallic particles, Ni catalyst, liquid-phase reduction method, oxidation number*

1: 緒論

触媒とは、反応系に少量存在することで目的とする化学反応の速度を著しく増加させる機能、あるいは特定の反応のみを進行させる機能を持つが、それ自身は反応前後に置いてほとんど変化しない物質である。この様な触媒は化学工業において頻繁に用いられており、更に最近では公害防止や環境保全等の分野においても使用範囲が年々増加している。今後、原料の多様化、限られた資源の有効利用に対応するためには一層優れた機能を保持し、更に環境負荷が小さくリサイクルが容易で経済性に優れた触媒が不可欠である。

ある物質が触媒として作用するためには幾つかの機能（活性、選択性及び寿命）が必要であるが、最も重要な機能は反応分子の活性化である。触媒反応は固体触媒表面において進行するため、金属粒子を微細化し表面積を増加させることで単位重量当たりの活性を向上させることが可能である[1]。また、微細化により電子状態などの物性が変化するため（久保効果）、その活性や選択性を大きくすることが可能である[2]。しかし、同一成分・粒子系からなる触媒でも、調製法が異なると活性や選択性は大きく変化する。例えばニッケルを触媒とした一酸化炭素の水素化反応において金属ニッケルの場合は CH_4 及び H_2O が生成し、ニッケルにアルカリ金属の酸化物を添加した場合は CH_3OH が生成、酸化ニッケルなどのニッケル (II) の場合は反応は進行しないことが知られている。このことは粒子合成環境中に存在するイオンや溶存気体の種類及び濃度を制御することで、目的とする金属の酸化数を制御し、活性及び選択性

由に変化させることが可能であることを示している. この様な酸化数の制御の研究は多数報告されているが, 反応中に酸化数が著しく変化するため, 未だに安定な酸化数制御には至っていない. 更に, 上記の現象は触媒反応の主成分となる物質に第2成分や第3成分を添加することで活性サイトの表面構造が変化(アンサンブル効果)することや隣接する物質が変化し活性成分の電子状態が変化(リガンド効果)することを示しており, その結果, 触媒物質の酸化数が制御され反応性や選択性が変化することを示唆している[3]. この様に複数の金属の複合化あるいは合金化を行うことで単一金属では発現しないような極めて興味深い性質が現れる[4]. 超微粒子の化学的製法のうち, 気相反応等では2種類以上の金属を含む金属状態の超微粒子を製造することは, それぞれの金属の蒸気圧の相違等の問題から極めて難しい[5]. それに対し, 液相還元法は使用する溶媒に溶解しうる金属塩であれば2種類以上の複合化(原料中での均一混合)は極めて容易であり, また, 反応が溶液中で起こることから溶存気体量等の合成環境の制御も可能である[6]. 更に本来混ざりにくい金属同士であっても粒子径が数nm以下となると安定な合金構造を取ることから, nm単位の粒子が容易に得られる液相還元法は多元金属超微粒子の有効な合成方法であると考えられる.

この様な検討結果を踏まえて, 本研究では液相還元法を用い, ニッケル溶液中に様々な異種元素を溶解させることで超微粒子合成環境を制御し多元金属超微粒子化することで触媒反応(1-オクテンの水素化反応)の中心となるニッケルの酸化状態の制御と触媒活性及び選択性の向上を試みた.

2: 実験

多元金属超微粒子触媒の合成は液相還元法で行った. ニッケルの原料にはニッケルアセチルアセトナート・2水和物 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 以下 $\text{Ni}(\text{AA})_2$ と記述する]及び硝酸ニッケル・6水和物 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ を用いた. ニッケル以外の金属塩には硝酸マンガン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$, 酢酸亜鉛 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, 塩化第二鉄 $[\text{FeCl}_2]$, コバルトアセチルアセトナート $[\text{Co}(\text{AA})_2]$, 塩化スズ $[\text{SnCl}_2]$ 及び塩化銅 $[\text{CuCl}_2]$ を用いた. 全ての金属塩は $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ の濃度で2-プロパノール(和光純薬, 試薬特級)に溶解して用いた. 還元剤には水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)の2-プロパノール溶液(濃度は $1.0 \times 10^{-1} \text{mol/l}$. 以下還元剤と記述する)を用いた.

Fig.1に超微粒子触媒の合成手順と触媒反応の手順を示す. まず $\text{Ni}(\text{AA})_2$ (50-X)mlと他の金属塩溶液Xccを4つ口フラスコ(容量100ml)に入れ, 窒素ガスを流量300ml/minで投入, 攪拌を行いながら2-プロパノールの沸点(355K)まで加熱, 30分放置することで溶液の均一化と溶存酸素の除去を行った. $\text{Ni}(\text{AA})_2$ と他の金属塩溶液の混合溶液の量は常に50mlとなるようにし, ニッケル:他の金属の比は0:50(0mol: $5 \times 10^{-3} \text{mol}$), 10:40($1 \times 10^{-3} \text{mol}$: $4 \times 10^{-3} \text{mol}$), 25:25($2.5 \times 10^{-3} \text{mol}$: $2.5 \times 10^{-3} \text{mol}$), 40:10($4 \times 10^{-3} \text{mol}$: $1 \times 10^{-3} \text{mol}$)及び50:0($5 \times 10^{-3} \text{mol}$: 0mol)に調整した. 但し, ニッケル単独超微粒子を得る場合には金属塩溶液の代わりに純2-プロパノールを用いた. その後, 還元剤10mlを投入することで超微粒子を合成し, 30分加熱攪拌を続行することで還元剤を十分消費させ, 1-オクテン5mlと H_2 ガス(流量45ml/min)を投入し水素化反応を行った. 1時間の触媒反応を行った後, 溶液を急冷し, 遠心分離(18000回転, 30分)により触媒粒子と溶液とに分離した. 溶液はガスクロマトグラフィー(島津製作所社製GC-14Bシステム, 以下GC)で分析を行い, 粒子は真空中で数日間乾燥した後, X線回折(理学社製RAD-Bシステム, $\text{CuK} \alpha$, 管電圧35KV, 管電流20mA, 以

下 XRD), 光電子分光 (素材工学研究所多機能型素材分析装置, 以下 XPS), 赤外吸収スペクトル (堀場社製 FT-200 システム, 以下 FT-IR) 及び熱重量-示差熱 (TA Instruments 社製 SDT 2960 simultaneous DTA-TGA システム, 以下 TG-DTA) により分析を行った.

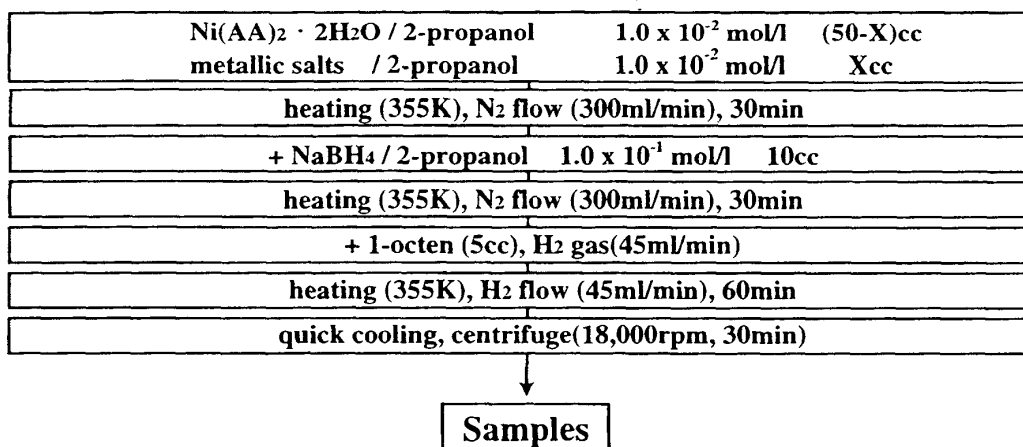


Fig.1 A flowchart for the synthesis of ultrafine particles in this work.

3 : 結果及び考察

Table 1 に 2-プロパノールに可溶な 2 種類のニッケル塩 (Ni(AA)₂ 及び Ni(NO₃)₂) を用いて合成した粒子による n-オクタン収率の GC による分析結果を示す. それぞれのニッケル原料溶液の濃度は既に示したように 1.0x10⁻²mol/l であり, ニッケル原料溶液量が 10ml, 25ml 及び 40ml の場合は, 総溶液量が常に 50ml となるように 2-プロパノールを用いて希釈した.

ニッケルの原料として Ni(AA)₂ を用いた場合は n-オクタン収率が約 17.5% ~ 約 22.5% である. これに対し, Ni(NO₃)₂ を用いた場合は n-オクタン収率が 0.5% 以下に著しく減少する.

Table 1 The Effect of the difference of raw materials (Ni) on the n-octane yield.

raw materials			Ni(AA) ₂	Ni(NO ₃) ₂
amounts	10cc	yield(%)	18.51	0.51
	25cc		17.42	0.49
	40cc		22.63	0.42
	50cc		18.17	0.01

Table 2 に Ni(AA)₂/2-プロパノール溶液

25ml に硝酸ナトリウム, 酢酸ナトリウム, 塩

化ナトリウム, 硝酸カリウム, 硝酸アンモニウムの 2-プロパノール溶液 25ml (濃度は全て 1.0x10⁻²mol/l)

を加え粒子合成を行った場合の n-オクタン収率の GC による分析結果を示す. 但し, 硝酸ナトリウム, 塩化ナトリウム及び硝酸カリウムを 2-プロパノールに溶解する場合は少量の水 (2-プロパノール 99ml に対して蒸留水 1ml) を加えた.

Table 2 The Effect of the addition of salts to Ni on the n-octane yield.

salts	NaNO ₃	CH ₃ COONa	NaCl	KNO ₃	NH ₄ NO ₃
n-octane yield (%)	5.52	0.79	1.93	0.71	0.76

Ni(AA)₂/2-プロパノール溶液 25ml に 2-プロパノール 25ml を加えて粒子を合成した場合の n-オクタン収率は約 17.5%(Table.1) で在るのに対し, Table 2 より, Ni(AA)₂/2-プロパノール溶液 25ml にそれぞれの塩の 2-プロパノール溶液 25ml を加えて粒子を合成した場合は, n-オクタン収率が約 5.5% ~ 約 0.7% と著しく減少する. また, 塩の溶解に少量の蒸留水を用いなかった酢酸ナトリウム及び硝酸アンモニウムの場

合もn-オクタン収率がそれぞれ0.79%及び0.76%と低いことから,環境中に存在する少量の水が触媒反応を阻害しているとは考え難い.

n-オクタン収率が著しく低い条件で合成された粒子を遠心分離と超音波を用いて十分に洗浄し,その後,1-オクテン及び水素ガスを添加して触媒反応を行った場合,1%程度の活性の向上が観測された.しかしながら, $\text{Ni}(\text{AA})_2$ /2-プロパノール溶液のみで合成された粒子を用いた場合のn-オクタン収率まで活性が向上することはない.

以上の結果から,触媒粒子合成時に環境中に存在するイオンの種類により触媒活性が大きく変化し,これらの影響は粒子合成後に除去することは困難であることが判る.一般に,活性点との結合に関与できる非共有電子対を持つ物質は強い毒物質となり,活性点は被毒を受け,その結果,触媒活性は著しく減少する[7].従って本研究の結果は,原料溶液中に不純物として存在するニッケル以外のイオンが粒子中に取り込まれているか,又は粒子表面上にそれらが被毒している事を暗示している.このことは逆に触媒粒子合成時に環境中に存在するイオンの種類を選択することで被毒を抑制し目的の反応物質の吸着を促進することで触媒活性を向上する事が可能であることを示している.そこで,粒子合成時にニッケルと合金を形成するような金属イオンを含む塩を用いて多元金属超微粒子化し触媒反応を検討した.

Table 3はFig.1の方法で合成された各種多元金属超微粒子によるn-オクタン収率のGCによる分析結果を示す.

Table 3 The Effect of the addition of metals to Ni on the n-octane yield.

morphology		Mn-Ni	Zn-Ni	Fe-Ni	Co-Ni	Ni	Sn-Ni	Cu-Ni
standard electrode potential		- 1.18	- 0.76	- 0.44	- 0.28	- 0.25	- 0.14	0.34
amounts of $\text{Ni}(\text{AA})_2$	0cc	- 0.05	- 0.03	- 0.04	- 0.01	—	- 0.03	- 0.02
	10cc	0.02	32.70	0.18	0.06	18.51	0.03	12.51
	25cc	0.13	32.91	0.10	20.83	17.42	0.02	16.12
	40cc	12.80	33.33	26.61	16.84	22.63	15.00	24.62
	50cc	—	—	—	—	18.17	—	—
yield(%)								

$\text{Ni}(\text{AA})_2$ の2-プロパノール液量10ml又は25mlに $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 及び SnCl_2 の2-プロパノール液量をそれぞれ40ml, 25ml加えて粒子を合成した場合と $\text{Ni}(\text{AA})_2$ の2-プロパノール液量10mlに $\text{Co}(\text{AA})_2$ の2-プロパノール液量40mlを加えて粒子を合成した場合は,活性が著しく減少することが判る.一方,その他の条件で合成した各種二元金属超微粒子を用いた場合は触媒活性を示し, $\text{Ni}(\text{AA})_2$ の2-プロパノール溶液量が40mlの場合(他金属塩の2-プロパノール溶液量が10ml), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, FeCl_2 及び CuCl_2 の添加により触媒活性がそれぞれ約1.5倍(33.3%), 約1.2倍(26.6%)及び約1.1倍(24.6%)に向上する.特にニッケルに亜鉛を添加することで全ての範囲で触媒活性が約1.5倍から約2倍に向上する.これらの金属の2-プロパノール溶液にはTable 2に示す活性を阻害するアニオンが含まれているが,ニッケルに他の金属を添加することで,これらの触媒反応を阻害するアニオンの効果を抑制し,特に亜鉛を添加した場合は触媒活性がニッケル単独の場合よりも著しく高くなることが判明した.この結果は,ニッケルに亜鉛を混入させることにより,毒物質(ここでは酢酸亜鉛に含まれる酢酸イオン)による被毒を抑制し,ニッケルの酸化数又は析出形態が変化したため触媒活性が向上したことを示唆している.また,標準酸化還元電位の変化による触媒活性の系統的な変化は観測されないことから,このような活性の変化は標準酸化還元電位による影響ではなく,添加する金属固有の性質と考えられる.

Fig.2 に $\text{Ni}(\text{AA})_2$ を用いて合成したニッケル単独粒子と、ニッケル-亜鉛粒子の触媒活性 (n-オクタン収率) の経時変化を示す. 図からどちらの場合もほぼ直線的に n-オクタン収率が增加することが判る. このことは超微粒子触媒の活性点は反応中に変質しないことを示唆する.

Table 4 はニッケル-亜鉛多元金属超微粒子の合成手順を変化した場合の触媒活性 (n-オクタン収率) を示す.

procedure 1 に示す溶液を 4 つ口フラスコに入れ, 加熱 (355K), 攪拌及び窒素ガスフロー (300ml/min) を行いながら

30 分毎に procedure 2-4 の順に溶液を入れ, 全ての溶液を投入した後 1-オクテン 5ml 及び H_2 ガス (45ml/min) を投入し 1 時間の触媒反応を行った. 即ち, 表中の I, II においてはそれぞれニッケル単独金属超微粒子とニッケル亜鉛二元金属超微粒子が合成され, III 及び IV の場合はそれぞれ亜鉛表面上にニッケルが析出した粒子, ニッケル表面上に亜鉛が析出した粒子が合成される.

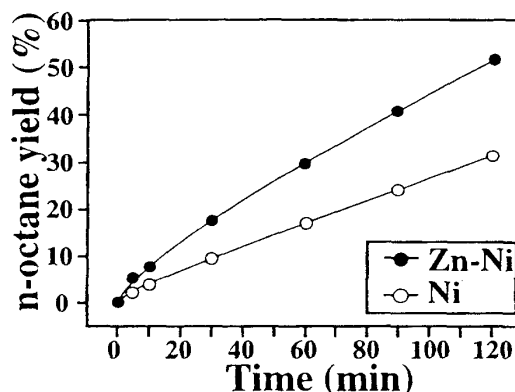


Fig.2 Effect of Zn addition to Ni on the n-octane yield.

Table 4 Effect of change in procedure for the synthesis of ultrafine particles on the n-octene yield.

	I	II	III	IV
morphology	Ni	Zn-Ni	Ni / Zn	Zn / Ni
procedure 1	Ni(AA) ₂ 25cc			Ni(AA) ₂ 25cc
		Zn(CH ₃ COO) ₂ 25cc		
	2-propanol 50cc	2-propanol 25cc		
procedure 2	NaBH ₄ 10cc		NaBH ₄ 5cc	
procedure 3			Ni(AA) ₂ 25cc	Zn(CH ₃ COO) ₂ 25cc
procedure 4			NaBH ₄ 5cc	
yield (%)	17.75	26.92	17.52	0.83

I のニッケル単独金属超微粒子の場合及び III の亜鉛表面上にニッケルが析出した粒子の場合の n-オクタン収率はそれぞれ 17.75% と 17.52% でほぼ一致し, III のニッケル亜鉛二元金属超微粒子の場合に約 27%, IV のニッケル表面上に亜鉛が析出した粒子の場合は約 1% となる. この結果は, 亜鉛は担体としてではなくニッケルと複合化することにより触媒活性を向上させることを示す.

以上の結果からニッケルに亜鉛を添加することで, 1-オクテンの水素化反応に対する触媒活性が向上し, Table 2 で示した活性を阻害するアニオンの被毒を抑制することが判明した. この結果は亜鉛は担体としてではなくニッケルと合金を形成しニッケルの酸化数又は析出形態を変化させることを示唆する. そこで, $\text{Ni}(\text{AA})_2$ /2-プロパノール溶液, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ /2-プロパノール溶液及び $\text{Ni}(\text{AA})_2$ /2-プロパノール溶液 + $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /2-プロパノール溶液から合成された触媒超微粒子の分析を行った. 得られた粒子は遠心分離と超音波を用いて十分に洗浄した後, 真空中で数日間乾燥し測定に用いた.

< XPS による分析 >

十分な洗浄後に得られた超微粒子を空気に触れることが無いように 2-プロパノール中で保管し, 試料台へはアルゴンガスで置換したグローブボックス中で滴下及び乾燥を行い, XPS による測定を行った.

Fig.3 は $\text{Ni}(\text{AA})_2$ /2-プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子及び $\text{Ni}(\text{AA})_2$ /2-プロパノール溶液

+ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/2$ -プロパノール溶液から合成されたニッケル亜鉛二元金属超微粒子について、XPSにより分析したニッケル部分 (843eV~895eV) の測定結果を示す。滴下乾燥により試料表面に沈着した不純物を除去するため、測定は3KVで10分間のスパッタリング後に行った。

Fig.3 上段のニッケル単独粒子の場合、Ni 金属と共に NiO 及び Ni_2O_3 のブロードなピークが観測される [8-10]。Fig.3 下段のニッケル亜鉛二元金属超微粒子の場合も同様に Ni 金属、NiO 及び Ni_2O_3 のピークが観測されるが、ニッケル単独超微粒子の場合(上段)と比較してニッケル金属のピーク強度が強く、ピーク形状も明確である。

以上の結果から、亜鉛を添加することによりニッケルの酸化が抑制され、Ni 金属の析出が促進されたことが判る。

多元金属触媒の触媒機能は、一般に、リガンド効果 (配位子効果) とアンサンブル効果 (集団効果) により説明される。リガンド効果は、例えば活性な金属 A に相対的に不活性な金属 B を固溶させることによって活性成分 A の電子状態を変化させる効果である。アンサンブル効果は金属表面の隣接する数個の金属原子集団が活性点となっていれば異種原子の添加により活性点が減少し反応速度は低下するが、逆

に副反応の活性点が隣接する数個の金属原子集団に基づくものである場合は異種原子の添加は主反応の活性を維持したままで好ましくない副反応を抑制し選択性を向上させるという効果である [3,11]。本研究における液相還元法においてはニッケル-亜鉛合金超微粒子が合成されていると考えられ [6]、かつ、亜鉛はニッケルよりも難還元性である。従って合成されたニッケル-亜鉛合金超微粒子内部において、亜鉛はカチオニックな $\text{Zn}^{\delta+}$ となり相対的にニッケルは $\text{Ni}^{\delta-}$ となるような電子的偏向がニッケルと亜鉛の間で起こると考えられる。その結果、アニオニックなニッケルの酸化が抑制され超微粒子中の金属

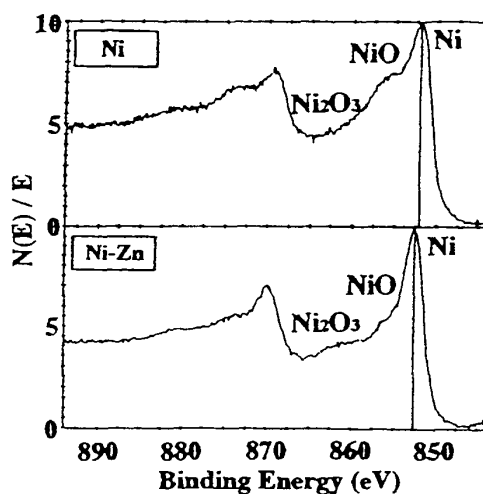


Fig.3 XPS spectra of the Ni particles and Ni-Zn particles.

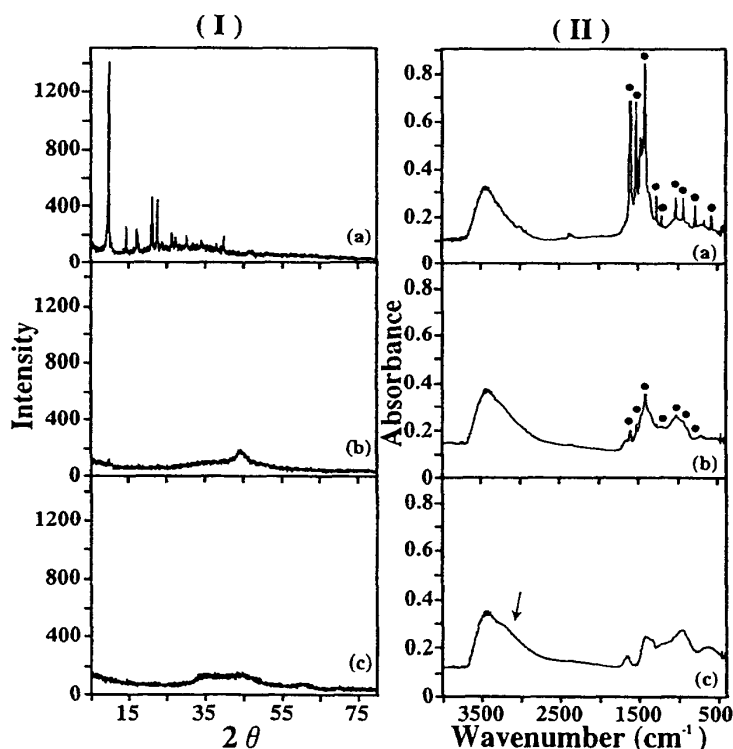


Fig.4 (I)XRD and (II)FT-IR spectra of (a)Ni-Zn particles, (b)Ni particles made from $\text{Ni}(\text{AA})_2$, and (c)Ni particles made from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

ニッケル量が増加したと考えられる(リガンド効果) . によって, 亜鉛添加によりニッケルの酸化数の低下がある程度達成されていると言える .

< XRD 及び FT-IR による分析 >

Fig.4 は (a) $\text{Ni}(\text{AA})_2/2$ -プロパノール溶液 + $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/2$ -プロパノール溶液から合成されたニッケル亜鉛二元金属超微粒子, (b) $\text{Ni}(\text{AA})_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子及び (c) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子の (I)XRD 及び (II)FT-IR による分析結果を示す .

Fig.4(I)(a)のニッケル亜鉛二元金属超微粒子のXRD結果ではd値が8.95, 6.10, 5.14, 4.18, 3.93, 3.36, 3.24, 2.94 及び 2.25 の位置に明確なピークが観測される . しかし, Fig.4(I)(b),(c)のニッケル単独粒子の場合, 小さくブロードなピークのみが観測される . Fig.4(II)のFT-IRによる分析結果では, (a)ニッケル亜鉛二元金属超微粒子の場合, $1600\text{cm}^{-1}\sim 800\text{cm}^{-1}$ にCH基, CO基の存在を示す多数の明確なピークが観測され[12], (b) $\text{Ni}(\text{AA})_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子の場合には, 強度は著しく減少するが, (a)の場合と同様の位置にピークが観測される . (c)の場合はブロードなピークのみが観測される . 但し, この場合にのみ $3300\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$ にブロードな肩ピークが観測された (図中に矢印で示す) . また, 全ての試料のFT-IR分析の結果で $3500\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$ にOH基を示すブロードなピークが認められる [12-(a)] .

FT-IR で観測される $1600\text{cm}^{-1}\sim 800\text{cm}^{-1}$ の CH 基のピーク位置の一致, 及び $3000\text{cm}^{-1}\sim 2800\text{cm}^{-1}$ に CH 基のピークが観測されないことから, 図中に●で示す多数のピークはアセチルアセトナート (AA) の吸収であり, このことは粒子中に有機物が含まれていることを示している . 以上の結果から, (a) $\text{Ni}(\text{AA})_2/2$ -プロパノール溶液 + $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/2$ -プロパノール溶液から合成されたニッケル-亜鉛二元金属超微粒子は二元金属超微粒子と有機物及び水酸基により周期的な構造を持つと考えられる . 但し, 詳細な構造決定は現在進行中である . (b) $\text{Ni}(\text{AA})_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子も構造中に有機物を含むが少量であり, 粒子自体は非常に小さい微結晶と考えられるが, XRDの測定結果のみで物質の同定は困難であった . (c) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子は, 有機物を含まないアモルファスか非常に小さい微結晶と考えられる . FT-IRによる分析から, 硝酸ニッケルを原料として用

いた場合にのみ $3300\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$ にブロードな肩

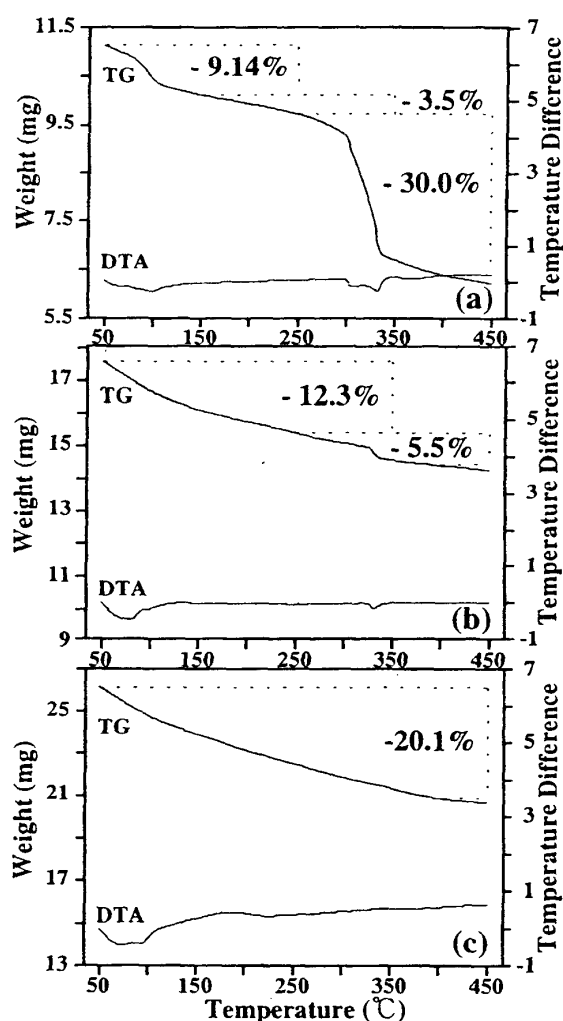


Fig.5 TG-DTA patterns of (a)Ni-Zn particles, (b)Ni particles made from $\text{Ni}(\text{AA})_2$, and (c)Ni particles made from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

ピークが観測されたことから(a)及び(b)とは異なった物質が粒子表面上に吸着していると考えられる。

＜TG-DTAによる分析＞

Fig.5は(a) $\text{Ni}(\text{AA})_2/2$ -プロパノール溶液 + $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/2$ -プロパノール溶液から合成されたニッケル亜鉛二元金属超微粒子, (b) $\text{Ni}(\text{AA})_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子及び(c) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子のTG-DTAによる分析結果を示す. 全ての粒子において温度の上昇に伴い重量が減少する. 特に(a)のニッケル亜鉛二元金属超微粒子の場合, $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ に吸熱を伴った9.14%の重量減少と $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ に吸熱を伴った30%の大きな重量減少が観測される. (b) $\text{Ni}(\text{AA})_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子の場合, $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ に吸熱を伴った5.5%の重量減少が観測されるが(c) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/2$ -プロパノール溶液から得られたニッケル単独粒子の場合は全体的な重量減少が観測されるのみで, 特定の温度における特異的な重量減少は観測されなかった.

Fig.6(I)はニッケル亜鉛二元金属超微粒子に関

するTG-DTAによる熱重量分析の結果である. また, Fig.6(I)の図中に示したa点(未処理), b点(120°C), c点(250°C)及びd点(400°C)のそれぞれの温度, 窒素ガスフロー中で熱処理した後のニッケル亜鉛二元金属超微粒子について実施したXRDの結果を(II)に, FT-IRの結果を(III)に示す.

a点(未処理)及びb点(120°C)の温度で処理を行うことで得られた粒子のXRD及びFT-IRによる分析結果の比較からはピーク強度の全体的な減少以外の明確な相違は観測されない(Fig.6(II)(III)参照). また, c点(250°C)での分析結果はb点のものとほぼ一致する. しかし, d点(400°C)で処理を行った後に得られた粒子の分析結果はa点～c点までの分析結果とは大きく異なる. すなわち, (II)のXRDによる分析結果ではNi金属, Ni酸化物, 亜鉛酸化物及びニッケル亜鉛合金のピークが観測されるが亜鉛金属のピークは観測されない. (III)のFT-IRによる分析結果では有機物の存在を示すピークが完全に消滅する.

以上の結果から, a点とb点間での重量の減少は微粒子中に残存した水分の蒸発に起因し, c点とd点の間での重量の減少は微粒子表面上に吸着した有機物の分解によると推察される. よって, c点(250°C)～d点(400°C)の間の重量減少の比較から, ニッケル亜鉛二元金属超微粒子の場合, 他の2種類のニッケル単独金属超微粒子の場合と比較して有機物の吸着量が著しく多いと考えられる. FT-IRによる分析結果では反応物である1-オクテンの存在を示す直接的なピークは観測されなかったが, これは1-オクテンが揮発性の有機溶媒であるため粒子表面上に残存することが困難であるためと考えられ, 触媒反応中はアセ

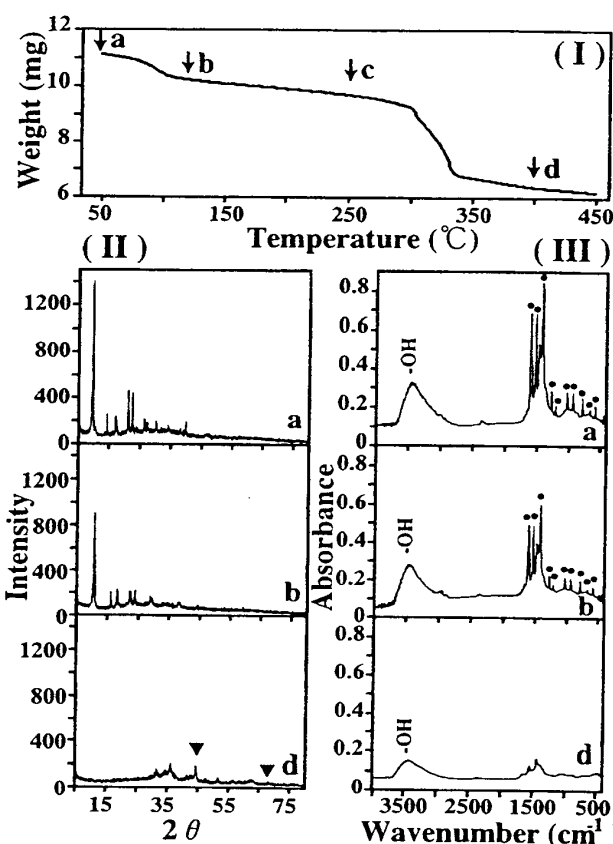


Fig.6 (I)TG-DTA pattern of the Ni-Zn particles. (II)XRD and (III)FT-IR spectra of it treated at a:non-treated, b: 393K , c: 523K and d: 673K , respectively.

チルアセトナートと同様に粒子表面上に吸着していると推察できる。このことは、亜鉛の添加によりこれら有機物の触媒超微粒子表面上への吸着が促進されたため、触媒反応の活性が増加したことを暗示している。また、d 点(400℃)で処理を行った後の粒子の XRD による結果から、ニッケル亜鉛合金のピークが観測されること(図中に▼で示す)、及びこれまでの研究結果[6,11]を参考にすると、本方法によりニッケル亜鉛アモルファス合金超微粒子が合成されていると考えられる。ニッケル金属上においては常温でも水素が解離吸着することが知られているが[13]、本研究結果については、リガンド効果によりアニオンに電子配向したニッケル金属上で水素の解離は更に進行し、ニッケルと亜鉛の複合化により有機物の微粒子上への吸着が促進されるために触媒反応速度が向上すると考えられる。

4 : 結 論

本研究では触媒粒子合成環境中に様々な物質を添加することにより、目的とする金属の酸化状態の制御と触媒活性の向上の検討を行った。結果を要約すると以下のとおりである。

(1)触媒超微粒子の合成環境中に含まれるイオンや溶存ガスの種類及び量を制御することで、活性を制御することが可能である。

(2)特に、ニッケルと亜鉛を合金化することでニッケルの酸化状態を制御でき、金属ニッケルの析出量増加させ、更に目的とする有機物の吸着量を増加することが可能となるため1-オクテンのn-オクタンへの触媒活性が向上する。

この様に、粒子合成環境を変化させることで更に高活性で高い選択性を持った多元触媒超微粒子を合成することが可能と考える。

謝 辞

XPS分析に多大なご協力を頂いた本研究所技術部 佐藤史生技官及び伊藤益雄技官に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 触媒学会編, " 触媒講座 第5巻 触媒設計 ", 講談社サイエンティフィック, (1985) 84.
- [2] R.Kubo, J.Phys. Soc.Jpn., **17**, (1962) 975.
- [3] 例えば, " 触媒科学 ", 丸善, 御園生誠, 齊藤泰和共著, (1999) 71.
- [4] 例えば, 触媒学会編 " 触媒講座 第2巻 固体物性と触媒作用 ", 講談社サイエンティフィック, (1985) 70-71.
- [5] 例えば, 固体物理別冊特集号, " 超微粒子 ", アグネ技術センター, (1984) 103-110.
- [6] A.Muramatsu, S.Shitara, H.Sasaki, S.Usui, 資源と素材, **106**, (1990) 799-804.
- [7] " 新しい触媒化学 ", 三共出版, 菊地英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部英共著, (1998) 26.
- [8] A.Lebugle, U.Axelsson, R.Nyholm, N.Martensson, Phys. Scr., **23**, (1981) 825.
- [9] T.Dickinson, A.F.Povey, P.M.A.Sherwood, J.Chem. Soc. Faraday Trans., **173**, (1977) 332.
- [10] K.Ng, D.M.Hercules, J.Phys. Chem., **80**, (1976) 2095.
- [11] A.Muramatsu, S.Shitara, H.Sasaki, S.Usui, 資源と素材, **106**, (1990) 805-810.
- [12] 例えば, (a) B.J.Meldrum, C.H.Rochester, Fuel, **70**, (1991) 57-63., (b) J.C.Scanlon, J.M.Brown, L.B.Ebert, J. Phys. Chem., **98**, (1994) 3921-3923. (c) P.C.Painter, R.W.Snyder, D.E.Pearson, J.Kwong, Fuel, **59**, (1980) 282-286.
- [13] 日本化学会編, " 新実験化学講座 ", 第18巻 界面とコロイド, 丸善, (1977) 131-132.